[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00132418.7

[43]公开日 2001年5月30日

[11]公开号 CN 1297166A

[22]申请日 2000.11.17 [21]申请号 00132418.7

[30]优先权

[32]1999.11.18 [33]JP [31]32826/1999

[71]申请人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72]发明人 福泽裕 御子柴尚 志村良雄

[74]专利代理机构 北京市专利事务所 代理人 郭佩兰

权利要求书1页 说明书70页 附图页数0页

[54] 发明名称 卤化银彩色照相感光材料及其彩色图像 形成方法

[57] 擠要

本发明提供了一种卤化银彩色照相感光材料及其彩色图像形成方法,所述 的感光材料在基片上只少涂有一层乳剂层,该乳剂层至少有一层 1: 9-9: 1 摩尔比的以下通式(1) 所示偶合剂与下面通式(2)所示偶合剂,通式(1) 及(2)中,R¹、R²、R³、R⁴各自独立表示氢原子,或取代基,x¹、x²表示氢原子,或与显像主剂氧化体偶合时的脱离基团,但是 X1、X2 中,至少 有一个是氢原子。本发明提供了在呈色显像过程中的处理依赖性上得到改进的 彩色照相感光材料。特别是提供了在呈色显像处理液的 pH 值在 11.0 以上变动 下的呈色性变化,以及显像主剂浓度变动下的呈色性变化都得到改进,并在粒 状性、图像保存性方面性能优良的彩色照相感光材料。

权利要求书

1、一种卤化银彩色照相感光材料,其特征在于:在基片上至少涂有一层感光性卤化银乳剂层的卤化银彩色照相感光材料,该乳剂层至少含有一层1:9-9:1摩尔比的用下记通式(1)所示的偶合剂和用下记通式(2)所示的偶合剂,

通式(1)及通式(2)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立表示氢原子,或取代基, X^1 、 X^2 表示氢原子,或与显影主剂氧化体偶合时脱离的基团,其中, X^1 、 X^2 两者中至少有一方为氢原子。

2、一种卤化银彩色照相感光材料,其特征在于:在基片上至少涂有一层感光性卤化银乳剂层的卤化银彩色照相感光材料,该乳剂层一层至少含有1:9-9:1摩尔比的用下记通式(1)所示的偶合剂和用下记通式(3)所示的偶合剂,

通式(1)中, R^1 、 R^2 各自独立表示氢原子、或取代基, X^1 表示氢原子,或与显影主剂氧化体偶合时脱离的基团。

通式(3)中, R^3 为取代或无取代的碳原子数从 5-20 仲烷基,或为取代或无取代的碳原子数从 4-20 的叔烷基, R^4 为氢原子,或取代基。

- 3、根据权利要求 2 所述的卤化银彩色照相感光材料,其特征在于:上述通式 (3)中,在 R^3 及 R^4 上有在四氢呋喃/水= 6:4 中,25 ℃条件下所测 Pka 为 10 以下的离解性取代基。
- 4、一种根据权利要求1或2或3所述的卤化银彩色照相感光材料的彩色图像形成方法,其特征在于:感光材料图像曝光后,经负型黑白显像,再进行呈色显像。

卤化银彩色照相感光材料及其彩色图像形成方法

本发明是关于彩色照相感光材料,进一步说是关于改进了呈现彩色显像时的处理依赖性,并且粒状性、图像保存性优良的彩色照相感光材料。同时,本发明还涉及上述彩色照相感光材料的彩色图像形成方法。

近年来,为改进彩色照相感光材料的颜色再现性,正以 430mm 附近副吸收少的吡唑并三唑系偶合剂来代替久已使用的 5 一吡唑酮系洋红偶合剂。然而,在使用吡唑并三唑系偶合剂时,出现呈色彩色显像液因 pH 变动而引起色调变化及呈色性变化大的问题。为改进这些问题,美国专利 5,342746 中公开使用油醇,将能净化呈色显影像主剂氧化体的化合物与硬膜剂组合,而在特开平 3 一 160442、特开平 1 — 315735,特开平 2 — 8841 及特开平 3 — 125143 中公开,对吡唑并三唑的取代基进行种种变更以降低 pH 变动依赖性的方法。本发明者在为实现本发明的过程中,虽然采用上述方法也不能充分改进因 pH 变动而引起的呈色性变化,特别是用这些 pH 11.0 以上的呈色显像液的处理时,仍发现不能解决因 pH 变动而引起呈色性变化的这一根本问题。

另一方面,卤化银彩色照相感光材料的粒状性等也是涉及画质性能,图像保存性的重要性能之一。前面所介绍的专利中所记载的吡唑并三唑系洋红偶合剂,与呈色显像主剂氧化体偶合时的脱离基团几乎为氢原子以外的取代基。当此基团为氢原子时,其粒状性虽然趋好,但在湿热下还会发生在未呈色部分出现泛黄的问题。另外,粒状性虽然在某种程度下能够改进偶合剂与呈色显像主剂氧化体偶合速度变慢,但又出现因呈色显像主剂浓度变动而使呈色性影响增大的问题。

与本发明接近的技术有特开平 4 - 346342 所揭示的与异种结构吡唑并三唑洋红偶合剂混合的技术。但是,前述专利所揭示的偶合剂的具体例是,与显像主剂氧化体偶合时的脱离基皆为氢原子以外的基团。另外,前述专利也与本发明的目的不同,用该专利技术达不到本发明的目的。

本发明的目的是提供一种能改进呈色显像处理过程中处理依赖性的彩色照相感光材料。特别是提供能改进呈色显像处理液在 pH 为 11.0 以上时,因 pH 变动而导致的呈色性变化,以及因显像主剂浓度变动而引起的呈色性变化,并且在粒状性、图像保存性方面具优的彩色照相感光材料,本发明还提供一种上述彩色照相感光材料的彩色图像形成方法。

本发明者以粒状性、图像保存性具优,以及改进呈色显像时, pH 变动下的呈色性变化,以及显像主剂浓度变动下的呈色性变化为目标,经深入研究,结果用以下方法完成了本发明。

(1)在基片上至少涂有一层乳剂层的卤化银彩色照相感光材料,该乳剂层至少含有一层 1:9至9:1摩尔比的以下述通式(1)和下述式(2)所表示的偶合剂, X^1 、 X^2 两者中至少有一个取代基是氢原子,以此为特征的卤化银彩色照相感光材料。

[化3]

通式(1)及通式(2)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立表示氢原子,或取代基, X^1 、 X^2 表示氢原子,或与显像主剂氧化体偶合时脱离的基团。式中 X^1 、 X^2 中至少有一个是氢原子。

(2)在基片上至少涂有一层乳剂层的卤化银彩色照相感光材料。该乳剂层至少含有一层 1: 9-9: 1摩尔比的以下述通式(1)所示的偶合剂和下述通式(3)所示偶合剂,以此为特征的卤化银彩色照相感光材料。

【化4】

通式(1)中, R^1 、 R^2 各自独立表示氢原子,或取代基。 X^1 表示氢原子,或与显像主剂氧化体偶合时脱离的基团。

通过(3)中, R^3 为取代或无取代的 5-20 个碳原子的仲烷基,或为取代或无取代的 4-20 个碳原子的叔烷基, R^4 表示氢原子,或取代基。

(3)上述(2)中,通式(3)所记载的偶合剂中,在 R³或 R⁴上,有在四氢呋喃/水=6:4中,25℃所测 PKa 在 10 以下离解性基团的偶合剂,以

此为特征的权利要求2中所记载的卤化银彩色照相感光材料。

(4)将上述权利要求(1)至权利要求(3)中任一项所记缴的感光材料,在图像曝光后,经负型黑白显像,然后再进行呈色显像,以此为特征的彩色图像形成方法。

以下结合实施例对本发明作详细说明

首先详细说明通式(1)

式中 \mathbb{R}^1 、 \mathbb{R}^2 各自独立表示氢原子,或取代基。 \mathbb{X}^1 表示氢原子,或与显像主剂氧化体偶合时脱离的基团。

R¹、R²可列出,氫原子、卤素原子、烷基、链炔基、链烯基、环烷基、 芳基、杂环基、铽基、羟基、硝基、羧基、烷氧基、芳氧基、硅烷氧基、杂环 氧基、酰氧基、氨基甲酰氧基、烷氧羰氧基、芳氧羰氧基,氨基(包括苯胺基) 酰氨基、氨基羰氨基、烷氧羰氨基、芳氧羰氨基、氨磺酰氨基烷基或芳基磺酰 胺基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基、氨磺酰基、磺基、磺酰基、亚磺酰基、烷 或芳磺基、酰基、芳氧羰基、烷氧羰基、氨基甲酰基、偶氮基、亚胺基、膦酰 基等。

更详细讲, R1、 R2 为氢原子、卤素原子(例如氯原子、溴原子、磷原子)、 烷基(直链或支链的取代或无取代的烷基,最好是1至30个碳原子的烷基,如 甲基,乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正辛基、二十碳烷基、2-氯乙基、 2 - 氮乙基、 2 - 乙基已基), 链烯基(取代或无取代的链烯基, 最好是 2 -30 个碳原子的取代或无取代链烯基,如烯丙基,异戊二烯基、香叶基、油基) 链炔基(取代或无取代的链炔基、最好是2-30个碳原子的取代或无取代的链 焕基,如乙炔基、丙炔基),环烷基(取代或无取代的环烷基,最好是 5 - 7 个碳原子的取代或无取代的环烷基,如环已烷基,环庚烷基),芳基(最好是 6-30个碳原子的取代或无取代的芳基,如苯基,对甲苯基、萘基、间氯苯基, 邻十六酰胺基苯基)。杂环基(最好是五元环或六元环上取代或无取代的芳香 族或非芳香族杂环。 更好是 3 - 20 个碳原子的五元或六元环的芳香族杂环,如 2-呋喃基, 2-糜吩基, 2-嘧啶基, 2-苯并糜唑基),谻基、羟基、硝 基、羧基、烷氧基(最好是1-30个碳原子的取代或无取代的烷氧基,如甲氧 基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基,正辛氧基,乙一甲氧基代乙氧基),芳氧 基, 4 一叔丁基代苯氧基, 3 一硝基苯氧基, 2 一十四烷酰胺基代苯氧基,硅 烷氧基(最好是 3 一 20 个碳原子的例如三甲硅烷氧基、叔丁基二甲基硅烷氧

基),杂环氧基(最好是 2 - 20 个碳原子的取代或无取代的杂环氧基, 1 - 苯 四氮唑-5-氧一,2-四氢合吡喃氮),酰氧基(最好是2-30个碳原子的 取代或无取代的酰氧基,如甲酰氧基,乙酰氧基,三甲基乙酰氧基,硬脂酰氧 基), 氨基甲酰氧基(最好是 1 - 30 个碳原子的取代或无取代的氨基甲酰氧基, 如N-N二甲氨基甲酰氧基、N,N-二乙氨基甲酰氧基,吗啉鼝氧基,二 正辛氨基甲酰氧基) 烷氧羰氧基(最好是 2 - 30 个碳原子的取代或无取代的烷 **氧羰氧基,如甲氧羰氧基,乙氧羰氧基,叔丁氧羰氧基,正辛氧羰氧基),芳** 氧羰氧基(最好是 7 至 30 个碳原子的取代或无取代的芳氧羰氧基。如苯氧羰氮 基,对甲苯氧羰氧基,对位正十六烷基苯氧羰氧基)氨基(包括苯胺基)(最 好是 1 - 30 个碳原子的取代或无取代的烷氨基, 6 - 30 个碳原子的取代或无 取代苯胺基例如氨基、甲氨基。二甲氨基、苯胺基、N-甲基苯胺基,二苯胺 基),酰胺基(最好是 2 一 30 碳原子的取代或无取代的酰胺基,如甲酰胺基, 乙酰胺基,三甲基乙酰胺基,月桂酰胺基),氨基羰酰胺基(最好是 1 至 30 个碳原子的取代或无取代的氨基羰酰胺基,如氨基甲酰胺基,二甲氨基羰酰胺 基,二乙氨基羰酰胺基,吗啉基羰酰胺基),烷氧基羰酰胺基(最好是 2 至 30 个碳原子的取代或无取代的烷氧基羰酰胺基: 如甲氧羰酰胺基, 乙氧羰酰胺基, 叔丁氧羰酰胺基,正十八烷氧羰酰胺基, N -甲基-甲氧羰酰胺基),芳氧羰 酰胺基(最好是 7 至 30 个碳原子的取代或无取代的芳氧羰酰胺基, 如苯氧羰酰 胺基,对氯苯氧羰酰胺基,间正辛苯氧羰酰胺基),氨磺酰胺基(最好是0至 30 个碳原子的取代或无取代氨磺酰胺基,如氨磺酰胺基,二甲氨磺酰胺基,正 辛氨磺酰胺基),烷基或芳磺酰胺基(最好是 1 - 30 个碳原子,的取代或无取 代的烷磺酰胺基,例甲烷磺酰胺基,丁烷磺酰胺基)(最好是 6 - 30 个碳原子 的取代或无取代的芳磺酰胺基,如苯磺酰胺基,(苯磺酰胺基)甲苯磺酰胺基 (对甲苯磺酰胺基)烷硫基(最好是1-30个碳原子的取代或无取代烷硫基, 如甲硫基,乙硫基,正十六烷硫基),芳硫基(最好是6-30个碳原子的取代 或无取代的芳硫基,如苯硫基,甲苯硫基,间一甲氧苯硫基),杂环硫基(最 好是3-30个碳原子的取代或无取代的杂环硫基,如2-苯并噻唑硫基,2, 4-二苯氧-1,3,5-三氮唑-6-硫基),氨基磺酰胺基(最好是0-30 个碳原子的取代或无取代的氨磺酰胺基,如 N 一乙氨基磺酰胺基, N 一 (2-十二烷氧乙基)氨磺酰胺基, N, N。二甲氨磺酰胺基(磺基、亚磺基, 次磺基,烷基及芳磺基){(最好是 1 — 30 个碳原子的取代或无取代的烷磺基, 如甲烷磺基,乙烷磺基),(最好是6-30碳原子的取代或无取代的芳磺基,

如苯磺基,甲苯磺基)},酰基{(最好是1-30个碳原子取代或无取代的烷羰酰基,如乙酰基,三甲基乙酰基,2-氯乙酰基,硬脂酰基)(最好是7-30个碳原子的取代或无取代的芳羰酰基,例如苯甲酰基,对正一辛氧苯甲酰基)},芳氧羰基(最好是7-30个碳原子的取代或无取代的芳氧羰基,如苯氧羰基,邻氯苯氧羰基,间硝基苯氧羰基,对一叔丁苯氧羰基)烷氧羰基(最好是2-30个碳原子取代或无取代的烷氧羰基,如甲氧羰基、乙氧羰基、叔丁氧羰基,正十八烷氧羰基),氨基甲酰基(最好是1-30个碳原子的取代或无取代的氨基甲酰基,如氨羰酰基,N,N-二甲氨基羰酰基,N,N-二正辛氨基羰酰基),偶氮基(最好是6-30个碳原子的取代或无取代的芳偶氮基,如苯偶氮基,对氯苯偶氢基)(最好是6-30个碳原子的取代或无取代的芳偶氮基,如苯偶氮基,对氯苯偶氢基)(最好是6-30个碳原子的取代或无取代的杂环偶氮基,如5-乙硫1,3,4-硫代吡唑2-偶氮基)},亚酰胺基(最好是N-琥珀酰亚胺基,N-邻苯二甲酰亚胺基),膦酰基(最好是2-30个碳原子的取代或无取代的膦酰基,如苯氧膦基,辛氧膦酰基)。

 R^1 最好是取代或无取代的 1-20 个碳原子的烷基,其中,以叔烷基取代或无取代的烷基(4-20 个碳原子)为好,而无取代的叔烷基(4-20 个碳原子)更好。

 R^2 最好是取代或无取代的烷基(1-20 个碳原子),取代或无取代的芳基(6-20 个碳原子)。烷基时,以仲烷基取代者(3-20 个碳原子)为好。 当为芳基时,以取代的芳基(6-20 个碳原子)为好。

 X^{1} 最好是卤素原子,芳氧基(6-20 个碳原子)最好为氢原子。氢原子、 氯原子更好。

式(1)的结构是, R^1 为无取代的叔烷基(4 - 20 个碳原子) R^2 为取代 芳基(6 - 20 个碳原子), X^1 以氯原子为好。

下面列举了以通式(1)所示化合物的具体例,但本发明不限定于这些具体例子。

【化5】

[化6]

[化7]

$$I - 1 \ 1 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 2 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 3 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 3 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 3 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 4 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 4 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CI$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5 . \ CH_3 \ CH_3$$

$$I - 1 \ 5$$

[化9]

【化10】

$$I - 27. CH_3$$

$$N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow C_5H_{11}(n)$$

$$CHCH_2NHCOCO \longrightarrow C_5H_{11}(n)$$

$$CH_3 \longrightarrow C_4H_9$$

【化11】

I - 29.

I - 30.

$$\begin{array}{c} OC_8H_{17} \\ OC_8H_{17} \\ OC_8H_{17} \\ OC_9H_{17} \\ OC_9H_{17}(t) \\ OC_$$

(i)C₃H₇ CI
N NH
N= (CH₂)₃
$$\longrightarrow$$
 NHCOCHO \longrightarrow SO₂ \longrightarrow OH

I - 32.

【化12】

[化13]

$$I-38$$
.
 OCH_2CH_2O
 N
 NH
 OC_8H_{17}
 $C_8H_{17}(t)$
 $I-39$.

$$CH_3$$
 CI
 NH
 NH
 $NHCO$
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 $COOC_4H_9$

下面详细说明通式(2)。 R³、 R⁴各自独立表示氢原子,或取代基。 X²表示氢原子,或与显像主剂氧化体偶合时脱离的基团。以卤素原子、芳氧基、氢原子为好。

 R^3 、 R^4 所示的取代基,可以是通式 (1) 中 R^1 、 R^2 所列例子。

 R^3 最好是取代或无取代的烷基(1-20个碳原子), R^4 为取代或无取代的烷基(2-20个碳原子),或者是取代或无取代的芳基(6-20个碳原子), X^2 以氢原子为好。

通式(2)所式的偶合剂以通式(3)所示的结构为好,通式(3)中,R³为表示取代或无取代的仲烷基(5-20个碳原子)取代或无取代的叔烷基(4-20个碳原子),R⁴表示氢原子或取代基。R³最好是无取代的叔烷基(4-20个碳原子,如叔丁基)。R⁴最好是取代或无取代的烷基(2-20个碳原子),取代或无取代的芳基(6-20个碳原子)。为烷基时,取代的叔烷基(4-20个碳原子)或仲烷基(3-20个碳原子)为好。为芳基时,以取代的芳基(6-20个碳原子)为好。

在 R^3 或 R^4 上最好有在四氢呋喃/水 = 6 : 4 中, 25 ℃条件下所測 PKa 为 10 以下的离解性取代基。 R^4 上有在四氢呋喃/水 6 : 4 中, 25 ℃条件下所测 PKa 为 10 以下的离解性基团更好。 PKa 是用酸碱滴定法测得。

测定条件: 四氢呋喃: 水= 60: 40

温度 25℃

在此条件下, PKa 在 10 以下的离解性取代基有- CO - NH - SO₂ -, COOH ,酚性羟基,- NHSO₂ - 等。

通式(3)所示结构的最好例子是, R^3 为无取代的叔烷基(4 - 20 个碳原子), R^4 为取代仲烷基(3 - 20 个碳原子),再具体些则 R^3 为叔丁基, R^4 为 1 位被取代的 1 - 甲基烷基。

R⁴上最好有用上述条件测定 PKa 在 10 以下的离解性基团。

通式(3)所示结构的最好例子是以下面通式(4)所示的结构。

【化14】

式中的 R^{11} 与通式 (1) 的 R^1 定义相同。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烷基、芳基、 L 表示一NR 18 SO $_2$ 一, $_2$ SO $_2$ NR 18 一, $_3$ SO $_2$ NR 18 CO 一, $_3$ NR 18 COO 一, $_4$ NR 18 COO 一, $_4$ NR 18 COO 一, $_4$ COO 一

下面详细说明通式(4), R^{11} 与通式(1)的 R^{1} 定义相同。其具体例及最佳例子也相同。

 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烷基、芳基,也要用取代基取代。取代基可举通式(1) R^1 所给出的例子。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 之中的任何两个可以互相结合,也可与C 一

C、或C-C-C形成环结构。

 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 是氢原子,烷基(1-20个碳原子), 芳基(6-20个碳原子),最好 R^{12} 、 R^{13} 中至少有一个是烷基或芳基, R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 为氢原子,烷基、芳基。 R^{12} 、 R^{13} 中至少有一个选自甲基、乙基、或异丙基, R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 氢原子、烷基、芳基。

s、m、n各自独立表示O或1。当s、m为1,n为0,或者S为1,m.n为0者为好。

L以-NR¹⁸SO₂-,-SO₂NR¹⁸-,-SO₂NR¹⁸CO-为好。R¹⁸以氢原子为好。

B 为 1-70 个碳原子的取代或无取代的烷基, 6-70 个碳原子的取代或无取代的芳基。

J为一COO 一, 一O 一, 一 $CONR^{20}$ 一, 一 $NR^{20}CO$ 一, 一 $NR^{20}CO$ 一, 一 $NR^{20}NR^{21}$ 一, 一 SO_2NR^{20} 一, 一 $CONR^{20}SO_2$ 一为好。 R^{20} 、 R^{21} 中的任何一个最好为氢原子。(J 一 B)的最佳取代位置是与 L 相对的邻位。

G是可被苯基取代的取代基团。其具体例可举通式(1)中 R^1 所述及者。 G 最好是烷基,卤素原子,烷氧基。 G 的取代位置,最好是与 L 相对的间位。 (J-B) 是与 L 相对的邻位时,则是与(J-B) 相对的对位。

通式 (4) 的结构,最好是 R^{11} 的无取代的叔烷基(4 - 20 个碳原子)、 R^{12} 为烷基(1-4 个碳原子), R^{13} 为氢原子或烷基(1-4 个碳原子), S 为 1 , m 、 n 为 O , L 为 - NHSO₂ - , - SO₂NH - , - SO₂NHCO - , J 为 - SO₂NH - , - CONHSO₂ - , - O - , B 为取代或无取代的烷基(1- 30 个碳原子), 取代或无取代的芳基(6- 30 个碳原子) P 为 1 , G 为 E 取代的叔烷基, E 为 E 。

下面列举以通式(2)所示化合物的具体例,但本发明不限于这些具体例子。

【化15】

【化16】

[化17]

【化18】

H₂C---NH C₂H₅

II — 1 6.

【化19】

II - 17.

II - 18.

II - 19.

II - 20.

[化20]

II - 21.

I - 22.

I - 23.

以上 t C₈H₁₇ 为

[化21]

II - 24.

II - 25.

I - 26.

[化22]

II - 27.

1 - 28.

I - 29.

本发明以通式(1)及(2)所示的偶合剂可用已知的方法合成。例如在美国专利4,540,654,美国专利4,705,863,美国专利5,451,501,特开昭61-65245,特开昭62-209457,特开昭62-249155,特开昭63-41851,特公平7-122744,特公平5,105682,特公平7-13309,特公平7-82252,或美国专利3,725,067,美国专利4,777,121,特开平2-201442,特开平2-101077,特开平3-125143,特开平4-242249的说明书中都有所记载。

本发明通式(1)及(2)所示的偶合剂,可用各种已知的分散法导入感光材料中,最好的方法是以先溶解于高沸点有机溶剂(必要时可并用低沸点溶剂)后,在明胶水溶液中乳化分散,然后再添加卤化银乳剂的水中油滴分散法。

水中油滴分散法中所用高沸点溶剂的例子在美国专利 2 , 322 , 027 中有所记载。作为聚合物分散法之一的胶乳分散法的工艺,效果及含浸用的胶乳具体例在美国专利 4 , 199 , 363 西德专利申请(OLS) 2 , 541 , 274 , 以及(OLS) 2 , 541 , 230 , 特公昭 53 — 41091 , 以及欧洲专利公开 029104 等都有所记载。关于有机溶剂可溶性聚合物的分散法,在 PCT 国际公开 WO88/00723 的说明书中也有记载。

上述用于水中油滴分散法的高沸点溶剂有,邻苯二甲酸酯类(如邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二环已烷酯,邻苯二甲酸二一2一乙基己酯,邻苯二甲酸二癸酯,间苯二甲酸双(2,4一二叔戊苯酯),邻苯二甲酸双(1,1一二乙丙基酯),磷酸或膦酸的酯类(如磷酸二苯酯,磷酸三苯酯,磷酸三甲苯酯,磷酸2一乙基己基,二苯酯,磷酸二年基丁基酯,磷酸三环已烷酯,磷酸三(2一乙基己基),获甲酸酯类(如苯甲酸2一乙基己酯,磷酸二(2一乙基己基、苯酚),苯甲酸酯类(如苯甲酸2一乙基己酯,苯甲酸2一乙基己酯对羟基,苯甲酸2一乙基己酯),酰胺类(如N,N一二乙基十二烷酰胺,N,N一二乙基月桂酰胺),醇类及苯酚类(如异硬脂醇,2,4一二叔戊基苯酚),脂肪族酯类(如琥珀酸二丁氧乙酯,琥珀酸二2一乙基己酯,中型烷酸2一己基癸酯,柠檬酸三丁酯,壬二酸二乙酯,乳酸异硬脂基酯,甲苯磺酸三辛酯),苯胺衍生物(如N,N一二丁基一2一】氧基一5一叔辛基苯胺),氮化石脂烃类(氯含量为10%一80%的石脂烃类),苯三酸酯类(如苯三酸三丁酯),十二烷基苯,二异丙基萘,酚类(如2,4一二叔戊基苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一十二烷氧苯酚,4一(4一十二烷氧苯磺酰基)苯酚,

撥醱熒(如2-(2,4-二叔戊萃氧)丁酸,2-乙氧基十八烷酸),烷基 磷酸熒(如二(2-乙基已基)磷酸,二苯基磷酸等。除上述高沸点溶剂之外, 还可以使用特开平6-258803 所记载的化合物作为高沸点溶剂。

上述溶剂中,以磷酸酯类为好,将其与醇类或酚类并用也好。

本发明中,对于以通式(1)及(2)所示的偶合剂,所用高沸点有机溶剂的显之比为, O至2.0的重量比,再好则是0.01至10,特好为0.01至0.5。

作为辅助溶剂,可以使用沸点 30 - 160 ℃的有机溶剂(如醋酸乙酯,醋酸丁酯,丙酸乙酯,甲基乙基酮,环乙酮,醋酸-2-乙氧基乙酯,二甲基甲酰胺等。

本发明通式(1)及(2)所示偶合剂在感光材料中的含量是每 M^2 的总量为 0.01g-10g,最好每 M^2 为01g-2g。在同一感光性乳剂层中,每摩尔卤化银含有 $1 \times 10^{-3} \sim 1$ 摩尔,最好为 2×10^{-3} 摩尔- 3×10^{-1} 摩尔。

感光层为由感度不同的二层以上的感光性乳剂层所构成时,每摩尔卤化银中含本发明偶合剂的量,以总量计,低感度层中以 $2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$ 摩尔为宜,在高感度层中以 3×10^{-2} 摩尔一 3×10^{-1} 摩尔为宜。

本发明的感光材料中,通式(1)及(2)所示的偶合剂可用于同一感光性乳剂层中。

本发明中以通式(1)及(2)所示偶合剂的摩尔比为1:9-9:1,以1:9-7:3为宜,最好是2:8-5:5。

本发明以含有用通式(1)及(2)所示洋红偶合剂为特征,也可以与其它洋红偶合剂并用。本发明通式(1)及(2)所示的偶合剂呈色色素在总洋红浓度中所占的比例愈高,愈能给出好的效果。具体说来其使用量至少要在50%以上摩尔比,最好要占用量的70%以上。

本发明的感光材料也可并用竞争化合物(和图像形成偶合剂竞争,与呈色显像氧化体反应,并且不形成色素图像的化合物)。竞争化合物有,氢醌类,儿茶酚类,肼类,磺酰胺基苯酚类等还原性化合物。还有虽能和呈色显像剂氧化体偶合,但实质上不能形成彩色图像的化合物(如德国专利 1 , 155 , 675 ,英国专利 861 , 138 ,美国专利 3 , 876428 ,美国专利 3 , 912 , 513 所揭示的无呈色性偶合剂,或如特开平 6 — 83002 所揭示的泻流偶合剂等)。

在含有本发明通式(1)及(2)所示洋红偶合剂的感光性乳剂层或非感光层中最好加入竞争化合物,特别是添加于与本发明通式(1)及(2)所示偶合剂同一层的感光性乳剂层中。竞争化合物的添加量为每 M^2 感光材料为

0.01g-10g , 最好是 0.10g-5.0g 。对于本发明的偶合剂为 1-1000 摩尔%,最好是 20-500 摩尔%。

在本发明的感光材料中,可使用一感色性的感光性基元中含有非呈色性中间层,最好在该中间层含有作为上述竞争化合物而选用的化合物。

本发明的感光材料中,最好含有为防止因甲醛气体所致使照相性能劣化的化合物,如美国专利4,411,987及4435503 所记载的能与甲醛气体反应而将其固定的化合物。

本发明的感光材料中,至少有一层含有本发明通式(1)及(2)所示偶合剂的感绿性乳剂层。感光层的构成是,在基片上按下顺序至少涂布一层感兰性卤化银乳剂层、感绿性卤化银乳剂层,以及感红性卤化银乳剂层。也可不按此顺序涂布。拟将本发明用于彩色反转感光材料时,可先在基片上涂以感红性卤化银乳剂层,再以感绿性卤化银乳剂层、感兰性卤化银乳剂层之顺序涂布。各感色性层最好是由二层以上不同感度的感光性乳剂层的基元所构成。特别推荐在近基片一侧为低感度层,中感度层,高感渡层三种感光性乳剂层所构成的的三层基元。

本发明的感光材料,可用通常的显像处理来进行显像。显像处理所用呈色显像液的 pH 在 9.5 以上,特别是本发明的呈色显像液在 pH11.0 以上进行处理时,能表现出最佳效果。

下面描述母宜于本发明的显像处理。

本发明中使用的第一黑白显像液,及其补充液可用公知的显像主剂。显像主剂是:二羟基苯类(如氢醌,氢醌单磺酸盐),3一吡唑酮类(如1一苯基一3一吡唑酮),氨基酚类,抗败血酸以及美国专利4,067,872 所记载的1,2,3,4一四氢合喹啉环与二氢吲哚环缩合所得杂环化合物,单独或组合使

2, 3, 4 一四氢合喹啉环与二氢吲哚环缩合所得杂环化合物,单独或组合使用,最好的显像主剂为氢醌单磺酸钾或氢醌单磺酸钠。

用于本发明第一黑白显像液/补充液的防氧化剂是亚硫酸盐,亚硫酸氢盐等。该显像液中的亚硫酸浓度为 0.01-10 摩尔/升,最好是 0.1-1.0 摩尔/升,也可以使用特开平 3 - 144446 所示通式 (1)的羟基胺类。

此外,本发明的第一黑白显像液/补充液中还可使用缓冲剂(如碳酸盐,硼酸盐,醇胺,磺化水杨酸), 氢氧化物(如氢氧化钾、氢氧化钠),溶解助剂(聚乙烯乙二醇类),增感剂(如季铵盐),卤化银溶剂(如 KSCN, NaSCN)显像促进剂,衰面活性剂,坚膜剂等。

本发明的第一黑白显像液/补充液的 pH 值为 8.0-11.0, 以 9.0-10.5 为家,

最好是 9.5-10.0。

本发明第一黑白显像液的标准处理时间为 6 分钟,可通过适当变更处理时间来进行增减感度处理。通常可在 3 分一 18 分之间变动处理时间。

本发明第一黑白显像液的补充量,一般为每处理1平方米感光材料需补充2.0-2.5 升。近年来,为降低废液量,也有以0.5-1.5 升的量来处理。

处理液髓及补充液罐中液体与空气的按触面积愈小,愈能防止氧化劣化。 处理槽及补充液槽中照相处理液与空气的接触面积,可用以下定义的开口率来 表示。即

开口率=(处理液与空气的接触面积(cm²))÷(处理液的容量(cm³))

上述开口率一般在 0.1 以下,最好在 0.001-0.05 ,降低开口率的方法,除在处理槽及补充液槽的照相处理液面设置浮动盖等遮物外,还有特开平 1 - 82033 所记载的使用可动盖的方法,及特开昭 63 - 216050 所记载的狭缝显像处理方法。降低开口率不仅在彩色显像及黑白显像两种工艺中,而且也应用于后续的诸工艺例如漂白,漂白定影,定影、水洗,稳定等全部工艺中,通过使用抑制显像液中溴化物离子积蓄的方法来降低补充量。

在黑白显像后通常所用的翻转液或防灰雾工艺,在本发明中可以省略。如若施行,在翻转液中可(1)使用已知的防灰雾剂,如亚锡离子/有机膦酸络盐(美国专利3,617,282),亚锡离子/有机膦羧酸络盐(特公昭56-32616),亚锡离子/氨基多羧酸络盐(美国专利1,209,050)等亚锡离子络盐,硼氢化合物(美国专利2,984,567)杂环氨基硼烷化合物(英国专利1,011,000)苯硼化合物,因防灰雾剂的种类翻转液的pH值,可选在由酸性到碱性的pH2~12的范围内,多在2.5-10,特别在3-9的范围内。

本发明的呈色显像液含有芳香伯胺呈色显像主剂。呈色显像主剂的使用显是,每升呈色显像液含 1-20g,最好是 2-15g。

呈色显**微主剂可以单独使用,也可以两种以上混合使用。以下是具体化合物,但不受此**限。

- D-1 N, N-二 乙基对苯二胺
- D-2 2-氨基-5-二乙.氨基甲苯
- D-3 2-氨基-5-(N-乙基-N-十二烷氨基)甲苯
- D-4 4-[N-乙基-N(β-羟乙基) 氨基]苯胺
- D-5 2-甲基-4-[N-乙基-N-(β -羟乙基) 領基]苯胺
- D-6 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-[β-(甲烷磺酰胺

基)乙基]苯胺

D-7 N-(2-氨基-5-二乙氨苯乙基)甲烷磺酰胺

- D-8 N, N-二甲基-对苯二胺
- D-9 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-甲氧乙基苯胺
- D-10 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-β-乙氧乙基苯胺
- D-11 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-β-丁氧乙基苯胺

这些呈色显像主剂, 通常是以盐酸盐, 硫酸盐, 磷酸盐, 对甲苯磺酸盐等盐的形式, 或以盐的水合物形式来使用。

本发明中, 最好的呈色显像主剂是 D - 4, D - 5及 D - 6。

本发明中作为呈色显像液中的防氧化剂,根据需要可添加亚硫酸钠,亚硫酸钾,亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钾,偏亚硫酸钠及偏亚硫酸钾等亚硫酸盐,羰基化合物亚硫酸加成物。每升呈色显像液的添加量为 20g 以下,最好在 10g 以下,0.05-5g 更好。

本发明中,为调节彩色图像的色调,可在呈色显像液中加入无呈色竞争偶合剂,无呈色竞争偶合剂在美国专利 2 , 742 , 832 ,美国专利 3 , 520 , 690 , 美国专利 3 , 645 , 737 ,特公昭 44 — 9504 ,特公昭 44 — 9506 ,特公昭 44 — 9507 ,皆有所记载,常用的化合物有、柠嗪酸、丁酸、 H 酸、间苯二酚等。 其中,柠嗪酸最好。在呈色显像液中无呈色竞争偶合剂的添加量是 1 — 10 毫摩尔/升。

本发明中,作为防氧化剂,可加入羟基胺,其理由是,因非呈色性的显像活性能使与呈色显像液的相性变坏,从而得不到所望的照相性能色调。其它呈色显像用的防氧化剂有,亚磺酸类,特开昭 63 — 44656 所记载的 a — 羟基酮类, a — 氨基酮类,特开昭 63 — 36244 所记载的各种糖类;特开昭 63 — 4235,特开昭 63 — 24254,特开昭 63 — 21647,特开昭 63 — 146040,特开昭 63 — 27841 以及特开昭 63 — 25654 等所记载的单胺类;特开昭 63 — 30845,特开昭 63 — 146040,特开昭 63 — 43439 等记载的二胺类,特开昭 63 — 21647 及特开昭 63 — 26655 所记载的多胺类,特开昭 63 — 44655 中记载的多胺类,特开昭 63 — 43140 及特开昭 63 — 53549 所记载的ア关,特开昭 63 — 56654 所记载的形类,以及特开昭 63 — 239447 所记载的叔胺类等。

其它防氧化剂有,特开昭 57 — 44148 及特开昭 57 — 53749 所记载的各种金属类,特开昭 59 — 180588 所记载的水杨酸类,特开昭 54 — 3532 所记载的 醇胺类,特开昭 56 — 94349 所记载的聚乙烯亚胺类,美国专利 3,746,544

所记鐵的芳香族多羟基化合物等,均可酌需使用。

在发明中所使用的呈色显像液中,可以加入其它已知显像液成份的化合物。

本发明中所用的呈色显像液,为维持前述的 pH 范围,可加入适当的磁性试剂和 pH 缓冲剂。磁试剂及 pH 缓冲剂有:碳酸钠、碳酸钾、硫酸氢钠、碳酸氢钾等碳酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾等苛性碱,磷酸三钠、磷酸二钾等磷酸盐,硼酸钾,四硼酸钠等硼酸盐, 5 一磺基水杨酸二钾, 4 一磺基水杨酸二钠等有机酸盐。

上述碱试剂及缓冲剂在呈色显像液中的添加量为 0.01 摩尔/升一 0.5 摩尔/升,最好是 0.01 摩尔/升一 0.2 摩尔/升。

其它,在呈色显像液中,作为钙及镁的沉淀防止剂,或为提高呈色显像液的稳定性,可使用各种螯合剂,螯合剂以有机酸化合物为佳,如氨基多羧酸类,有机磷酸类,膦羧酸类等。具体例可举出,次氮基三醋酸,乙二胺四乙酸,二亚乙基三胺五乙酸,次氮基N,N,N-三亚甲基磺酸,乙二胺一N,N,N',N'-四次甲基膦酸,反式环已烷二胺四乙酸,1,2-丙二胺四四乙酸,羟乙基亚胺二乙酸,甘醇醚二胺四乙酸,乙二胺邻羟基苯乙酸,1-膦酰丁烷一1,2,4-三羧酸,1-羟乙撑一1,1-二膦酸,N,N'-双(2-羟苄基)乙二胺-N,N'-二乙酸,1,2-二羟氧苯-3,5-二磺酸等。这些螯合剂可根据需要二种以上并用。

發合剂的添加量是,每升呈色显像液中加入 0.01g-20g ,最好是 0.1-10g , 呈色显像液中,可据需要加入任何显像促进剂。特别是为了得到最大的显像活性,也可以加入硫醛系的防灰雾促进剂。硫醛系的防灰雾剂可使用特公昭 37 一 16088 ,特公昭 37 一 5987 ,特公昭 38 一 7826 ,特公昭 44 一 12380 ,特公昭 45 一 9019 以及美国专利 3 , 813 , 247 等所记载的各种硫醛系化合物。其它 还有像乙二胺类的胺类化合物。这些化合物中,以 3 , 6 一二硫化辛烷一 1 , 8 一二醇为佳。防灰雾剂在呈色显像液中的添加量是 1 一 20 毫摩尔/升。

本发明的呈色显像液的补充量是以每平方米 40-4000 亳升的量来进行处理。补充量愈少,废液也就愈少,为此,只要显像液稳定,愈少愈好。补充液量一般是 40-1100 亳升/米 2 ,最好 400-1100 亳升/米 2 。

本发明在彩色显像之后,要以具有漂白能力的处理液进行脱银处理,脱银处理使用漂白液,漂白定影液或者两者全用,它们皆含有漂白剂。漂白剂有铁(III)等多价金属的化合物,过酸类、醌类、硝基化合物等。代表性的漂白剂

有铁(III)的有机络盐,如2-二胺四乙酸,二乙撑三胺五乙酸,环已二胺四乙酸,甲基亚胺二乙酸,甘醇醚二胺四乙酸等铁盐,特开平4-121739,第4页右下栏到第5页左上栏所记载的以1-丙二胺四乙酸铁络盐为代表的漂白剂,特开平4-73647所记载的氨基甲酸酯系漂白剂,特开平4-174432所记载的含杂环漂白剂,欧洲专利公开520457所记载的以N-(2-羧苯基)亚胺二乙酸高铁络盐为代表的漂白剂,欧洲专利公开530828A1所记载的乙二胺N-羧苯基-N,N',N'-三乙酸高铁络盐类漂白剂,欧洲专利公开501479所记载的漂白剂,特开平4-127145所记载的漂白剂,特开平5-303186,特开平3-144446第11页所记载的氨基多羧酸高铁盐及其它盐等。

有机氨基羧酸铁 (III) 络盐,无论用于漂白液或漂白定影液皆甚有效。含有这些有机氨基羧酸铁 (III) 络盐的漂白液,或漂白定影液的 pH 值通常为4.0-8.0。为了加快处理,可以在更低的 pH 值下处理。

本发明中具有漂白能力的处理浴中,除了漂白剂外,还可加入前面特开平 3 - 144446 第 12 页所记载的再卤化剂, pH 缓冲剂及已知的添加剂,氨基多羧酸类,有机膦酸类等。

本发明中的漂白液,或其前浴(调整液),还可以添加各种漂白促进剂,所加的漂白促进剂有如美国专利 3 , 893 , 858 , 德国专利 1 , 290 , 821 , 英国专利 1 , 138 , 842 , 特开昭 53 — 95639 , 研究公开(Research Disclosure) 17129 (1978 年 7 月) 所记载的含有硫醇苯或二硫基的化合物,特开昭 50 — 140129 所记载的唿唑烷衍生物,特开昭 58 — 16235 所记载的碘化物,德国专利 2 , 748 , 430 所记载的聚环氧乙烷类,特公昭 45 — 8836 所记载的多胺类化合物等。也可用美国专利 4 , 552 , 834 所记载的化合物。这些漂白促进剂也可以到感光材料中,对于漂白定影摄像用彩色感光材料,这些漂白促进剂非常有效。英国专利 1 , 138 , 842 , 特开平 2 — 190856 所记载的硫醇化合物也很好。

在具有漂白能力的处理液(漂白液或漂白定影液)中,除上述化合物外,最好加入防止漂白污染的有机酸。最佳的有机酸是酸离解常数(pKa)为2-5 的化合物。具体是醋酸,乳酸、丙二酸、马来酸、谷氨酸、琥珀酸、丙酸羟基乙酸等。

这些有机酸在每升具有漂白能力的处理液中可加入 0.005 - 3 摩尔。漂白处理最好在呈色显像后立即进行。在进行翻转处理时,可通过调整液(也可以是漂白促进液)加入。

调整液中含有乙二胺四乙酸,二乙撑三胺五乙酸。 1 , 3 -丙二胺四乙酸, 环已二胺四乙酸等氨基多羧酸蜜合剂; 亚硫酸钠, 亚硫酸铵等亚硫酸盐, 以及硫代甘油, 氨基硫乙醇, 磺基乙硫醇等各种漂白促进剂。为防止浮色可加入美国专利 4 , 839 , 262 所记载的环氧乙烷改性脂肪酸的山梨醇酯类, 美国专利 4 , 059 , 446 及研究公开杂志 191 卷 19104 (1980) 所记载的聚氧乙烯化合物等。这些化合物, 在每升调整液中可加入 1 - 20 , 最好在 1g-5g 范围。

调整液中也可以加入后述的图像稳定剂。调整液的 pH 通常在 3-11 范围,可在 4-9,最好在 4.5-7。在调整液中的处理时间为 20 秒 -15 分钟,最好 20 秒 -100 秒,更好是 20 秒 -60 秒,调整液的补充量是,每平方米感光材料用 30 毫升 -3000 毫升,最好是 50 毫升 -1500 毫升。调整液的处理温度为 20-50 \mathbb{C} ,最好在 30-40 \mathbb{C} 。

本发明中在脱银处理后,经水洗处理再在稳定液中处理。也可以不经水洗,直接用稳定液处理。水洗工艺的水洗用水量,可根据感光材料的特性(如因偶合剂等使用材料),用途,还有水洗水的温度,水洗罐数目(级数),对流、顺流等补充方式,以及其它各种条件可在很宽的范围内设定。其中,多级对流方式的水洗罐数与水量的关系,可用电影电视学会志(Journal of the Society of Motion Pictune and Television) 64 卷 248 — 253 页(1955 年 5 月号)所记载的方法获得。据上述文献所记载的多级对流方式,水洗用水量可大幅度降低,但也出现由于水在罐内滞留时间的增加,有细菌繁殖,生成的浮液物附着在感光材料上等问题。在本发明的处理中,作为解决此问题的对策,特开昭62 — 288838 所记载的降低钙离子,镁离子的方法非常有效实用。也可以用特开昭57 — 8542 所记载的异噻唑啉化合物,硫代吲哚类,氯化均三嗪酸钠等氯系杀菌剂,其它的苯并三氮唑等,堀口博著《防菌防霉剂化学》(1986 年),三共出版,卫生技术会编《微生物的灭菌,杀菌,防霉技术》(1982 年)工业技术会、日本防菌防霉学会编,《防菌防霉辞典》(1986)所记载的杀菌剂。

本发明中的稳定液是通用的含甲醛的稳定液,也可用其它如美国专利 4,786,583,美国专利 4,859,574,特开平 3 - 83847,特开平 4 - 270344,特开平 4 - 313753,特开平 4 - 359249,特开平 5 - 34889,特开平 5 - 165178,特开昭 57 - 8543,特开昭 58 - 1483,特开昭 60 - 220345 等所记载的通用稳定液及其处理方法。

本发明中的稳定液,或调整液中含有能使色素图像稳定的化合物(以下称图像稳定剂),如甲醛,间羟基苯甲醛等苯甲醛类,甲醛亚硫酸加成物,六次

甲基四胺及其衍生物,六氢合三嗪及其衍生物,二羟甲基腺浆, N 一羟甲基吡唑等 N 一羟甲基化合物等,在本发明中,溶液中游离甲醛浓度为 0 - 0.01 %,以 0 - 0.005 %的效果最好。这种基于游离甲醛的图像稳定剂有,间羟基苯甲醛,六次甲基四胺, N 一羟甲基吡唑,特开平 4 - 270344 所记载的 N 一羟甲基吡咯类, N , N'一双(1,2,4 - 三唑-1-甲基)吡嗪等及特开平 4 - 313753 所记载的吡咯甲胺类等。

上述图像稳定剂的含量是,每升稳定液中含有 0.001-0.1 廖尔,最好是 0.001-0.05 廖尔。本发明的稳定液中可含有各种表面活性剂,用以防止在干燥 处理后在感光材料上产生水斑。所用表面活性剂有聚乙烯乙二醇型非离子性表面活性剂,多元醇型非离子性表面活性剂,硫酸高级醇酯盐型阴离子性表面活性剂,烷基萘磺酸盐型阴离子性表面活性剂,季铵盐型阳离子性表面活性剂,铵盐型阳离子性表面活性剂,胺基盐型而性表面活性剂,三甲铵内酯型两性表面活性剂等,最好用非离子性表面活性剂,特别是烷基聚氧乙烷类,烷基苯氧聚环氧乙烷类,以及烷基苯氧聚羟基环氧丙烷类等非离子性表面活性剂。

本发明中的稳定液中,因含有捕集重金属用的螯合剂,从而提高了稳定液的稳定性,降低了污染。作为螯合剂,可以使用与前面显像液及漂白液中所添加的相同化合物。本发明用稳定液的目的是为防止霉菌的发生,为此,最好能添加防菌、防霉剂,可以使用市售品。

本发明中的稳定液及水洗用水的 pH 为 4 − 9 ,最好是 5 − 8 。处理温度及处理时间,可根据感光材料的特性,用途等进行各种设定,一般在 15 − 45 ℃下处理 20 秒至 10 分钟,最好在 25 − 40 ℃下处理 30 秒至 2 分钟。本发明的稳定液还可不经水洗,在脱银处理后直接进行稳定液处理,则会有显著的防污染效果。

本发明中稳定液的补充量是每平方米感光材料 200 - 2000 毫升。上述水 洗及稳定液进行补充时所溢流出的液体,可在脱银工艺等其它工艺中再利用。

为了降低水洗用水量,可通过离子交换,或超滤处理,最好用超滤法。本发明的各种处理液是在 10 ℃ - 50 ℃下使用。通常 33 - 38 ℃是标准使用温度,高于此温则可促进处理,缩短处理时间,相反,低于此温则可提高图像,及改进处理液的稳定性。

下面说明本发明的显像处理方法能够适用的彩色翻转胶片(Color reversal film)。这种胶片是在基片上先涂感红性基元,再以感绿性基元感兰性基元的 顺序涂布感光性基元,在感红性基元和感绿性基元之间,感绿性基元和感兰性

基元之间,至少涂有一层以上非呈色层的卤化银彩色照相感光材料。

由三层感光基元所构成的感光材料,最好在基片上光涂以低感度乳剂层,再以中感度乳剂层,高感度乳剂层之顺序涂布。在这些感光性乳剂层之间,也可以涂布非呈色性中间层或含卤化银乳剂层。

感光性基元最好皆由感兰性, 感绿性和感红性三层所构成。也可以是 2 层以下的感兰性层, 感绿性层和感红性层三层所构成。

在不同感光性基元之间,最好有非呈色性中间层,在非呈色性中间层中, 也可以含有感光性,非感光性,或者予先防灰雾的卤化银乳剂。

中间层最好是由 2 层到 5 层所构成。这时,在离基片最远层最好是含有胶体银离子,或者是予先在表面或粒子内部含有防灰雾的卤化银乳剂。在中间层含有卤化银乳剂时,该中间层或相邻层中,最好添加混色防止剂。

将本发明所涉彩色翻转胶片更好的实施状态叙述于下。

在基片上先以感红性基元,再以感绿性基元,感兰性基元的顺序涂布,其中,感红性基元、感绿性基元至少是由三层感光性乳剂层所构成,它们在基片上先后以低感度,中感度,高感度的顺序涂布。在这些感光层中,银/偶合剂之比在低感度层中最大,特别是在带色图像视感度最高的感绿性乳剂层中,银/偶合剂之比最好为 25 - 150,这时,中感度的银/偶合剂之比为 5 - 30,高感度层中银/偶合剂之比为 2 - 20。

感红性基元与感绿性基元之间,感绿性基元与感兰性基元之间为 2 层到 5 层的中间层,前者中的与感绿性层相接层,后者中间与感兰性层相接层,含有胶体银粒子或予先防灰雾的卤化银乳剂。上述中间层的膜厚, 2 层合起来为 05 - 5 微米,最好是 1.0-3.0 微米。膜厚可由添加物的比重从理论上简单求得,对于实际涂布物,可用电子显微镜观察断面容易测定。

最好在感红性基元接近于基片体的一介,施晕光防止层。在中间层,从感 兰性基元看,远离基片一侧至少要有一层保护层,保护层中至少有一层含有卤 化银乳剂。

本发明中所用的卤化银照相乳剂,以及将其用于卤化银照相感光材料的各

种技术,及有关的无机·有机材料,一般可使用研究公开 No308119 (1989),以及同刊 37038 (1995), 40145 (1997)中记载的。

关于本发明彩色照相感光材料所能使用的技术,以及无机·有机材料还可进一步具体参看欧洲专利 436, 938A2 中下列出处及下述引用专利记载的。

<u>w</u> –	少具件多有欧洲专利 436,	938A2 中下列出处及下还引用专利记载的。
	项 目	出处
1	层构成	146页34行一147页25行
2	所并用的卤化银乳剂	147页 26 行一 148页 12 行
3	可并用的黄色偶合剂	137页35行-146页33行,149页21行-
		23 行
4	可并用的洋红偶合剂	149 页 24 行一 28 行, 欧洲专利 421453AL
		的 3 页 5 行一 25 页 55 行
5	可并用氰基偶合剂	149页29行-33行,欧洲专利432, 804A2
		的 3 页 28 行一 40 页 2 行
6	聚合物偶合剂	149页34行-38行,欧洲专利435, 334A2
		的 113 页 39 行一 123 页 37 行
7	有色偶合剂	53 页 42 行一 137 页 34 行
8	可并用的功能性偶合剂	7页1行-53页41行, 149页46行-150
		页 3 行欧洲专利 435 , 334A2 的 3 页 1 行一
		29 页 50 行
9	防腐。防霉剂	150 页 25 行一 28 行
10	甲醛捕集剂	149页 15行一 17行
11	可并用的其它添加剂	153 页 38 行一 47 行,欧洲专利 421453A1
		的 75 页 21 行一 84 页 56 行, 27 页 40 行一
		37 页 40 行
12	分散方法	150页4行一24行
13	基片	150 页 32 行一 34 行
14	膜厚,膜物性	150 页 35 行一 49 行
15	呈色显像工艺	150 页 50 行一 151 页 47 行
16	脱银工艺	151页48行一152页53行
17	自动显影机	152 页 54 行一 153 页 2 行
18	水洗・稳定工艺	153 页 3 行一 37 行

下面以实施例更具体地说明本发明,但并不受此限。

实施例1

试样 101 的制备

在经过底涂的三醋酸纤维素胶片基片上,以2层下述组成制备彩色感光材料,记为试样 101,数字表示每平方米的添加量,卤化银量换算为银量。

第一层:感绿性乳剂层

碘溴化银单分散平板状粒子	银量	2.00g
相当于球的平均粒径	0.3 微米	
变动系数	18 %	
AgI 含率	4.0 摩尔%	
明胶		3.50g
偶合剂 C - 1		0.45g
高沸点有机溶剂 oil - 1		0.45g
Adv red tes		

第二层:保护层

2.00g
0.10g
0.15g
0.17g
_

$$(t)C_5H_{11} \longrightarrow OCHCONH$$

$$(t)C_5H_{11} \qquad CONH$$

$$N \qquad O$$

$$CI \qquad CI$$

$$CI$$

oil-1磷酸三甲苯酯

W-1
$$CH_2COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$$
 $NaO_3S-CHCOOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$

试样 102 - 117 的制备

除试样 101 中第 1 层的洋红偶合剂按表 1 替换外,其它同 101 实施例来制备,由于吡唑并三唑系偶合剂的摩尔吸光系数比吡唑酮系偶合剂的摩尔吸光系数高,故其添加量改为 C - 1 的 0.6 倍摩尔。

[化24]

比较偶合剂 (A)

(t)
$$C_4H_9$$
 CI

NH

OCH₂CH₂OC₂H₅

CHCH₂NHSO₂

OC₈H₁₇

CH₃

NHSO₂

C₈H₁₇(t)

比较偶合剂(B)

比较偶合剂(A)及(B)为特开平4-346342 所记载的洋红偶合剂

呈色显像液 pH 依赖性的评价:将实施例 1 所得的试样,通过能够连续改变浓度的楔,在色温度 4800 度的白光下曝光。用下述显像处理测定洋红浓度。考虑到市场胶卷显影编集设施,将呈色显像液 pH 值调节在 11.5 和 12.5 两点下进行处理, pH 依赖性的评价是在 pH11.5 处理下使洋红浓度为 1.0 的曝光量时,测定 pH12.1 处理下的洋红浓度,按下式计算求得,

(在 pH12.1 处理时的浓度 - 1.0) × 100 = 变化率 (%), 变化率值愈小表示呈色显像液因 pH 变动所引起的呈色显像浓度变化愈小。变化率为"+"时, pH12.1 下的呈色浓度高,变化率为"-"时,则相反。

呈色显像主剂加量依赖性的评价:将呈色显像液的呈色显像主剂 N -乙基-N-(β-甲烷磺酰胺基乙基)-3-甲基-4-氨基苯胺•3/2硫酸,-水盐配成每升溶解 5.0g 和 13.0g 两个样品,除此之外,按下述进行相同内容的显像处理。在每升含 13.0g 上述呈色显像主剂处理所得洋红浓度为 1.0 曝光量下,测定每升含 5.0g 呈色显像主剂处理时的洋红浓度。按下式求得变化率:

(1.0-5.0g)升呈色显像处理下的浓度 $) \times 100 =$ 变化率(%)

变化率值愈小则表示因呈色显像主剂变动所引起的呈色浓度变化愈小。

粒状性: 试样经分段曝光后,以下述显像处理测定洋红图像浓度为 0.5 时的 RMS 粒度。测定孔径定为 $48~\mu$ m ϕ ,以所测值再乘以 1000 之值表示之。此值愈小表示粒状性愈好。

泛黄(Yellow stain)评价: 试样经 500 勒(Lux)的白光照射 1 秒后进行显像处理。所得试样在 60 ℃及 70 % RH氛围下保存 4 周后测定其泛黄浓度。评价是由所增加的黄色浓度减去空白浓度之值。此值愈小,黄色污染愈小。

	が一番人名		※ 1			
以林10.	44年10年10日	12.01	星色显像液的	星色显像主剂的	、粒状性	は毎年
		EC#	PH 依赖性	添加量依赖性	× 1000 O	1 X X
101(比较例)	C- 1	ı	- 16	9	3.6	0.07
102(比較图)	1 – 5	ı	-32	26	6. 1	
03(比较例)	1-18	-	-26	3.1	4. 2	0. 13
104 (比較例)		i	+14	1.1	5. G	0.02
105(元校)		1	+18	8	4. 5	0.06
106(元款簿)	比较偶合剂 A/B	9/6	-10	15	. 0 .9	0.02
10/(本友明)	1-18/11-13	5/5		6	4. 4	0.03
108(本发明)	1-18/0-4	5/5	– 3	9	3. 7	0.04
109(本友明)	- 1	5/5	– 3	4	4. 1	0.01
110(本反明)	1	3/7	+2		3.8	0.01
1 (本友明)	1-5 /11-8	3/7	+1	0	3.9	0.01
2 (本友明)	1-5 /11-11	3/7	0	0	3. 7	0.01
13 (本发明)	1-5 /11-18	3/7	+1	-	3.9	0.01
14(本发明)	1-5 /11-24	3/7	+5	θ	4. 0	1
15(本发明)	1-14/11-8	3/7	+2	-	3.9	0.02
16 (本发明)	1-17/11-8	3/7	+	2	3.9	1
117 (本发明)	1-21/11-8	3/7	+		1	1
					-	

上面所得结果示于表1。

用以往的吡唑酮偶合剂所得试样 101,其粒状性虽好,但其泛兰性及呈色显像液的 pH 依赖性大,单独使用本发明的吡唑并三咐系洋红偶合剂所得试样 102 - 105,其呈色显像液的 pH 变动依赖性都很大,特别是试样 104, 105,其呈色显像液的 pH 依赖性有逆向性特征。试样 102, 104 是用本发明在其偶合位上有除氢原子以外脱离基团的偶合剂,其粒状性很不好。得不到满意结果。试样 106 是以在技术上与本发明相近的特开平 4 - 346342 中实施例 1 记载的偶合剂制备,其呈色显像液的 pH 变动依赖性,虽有某种程度的改善,但其粒状性的变化很大。同时,该呈色显像主剂的添加量依赖性也得不到满足。与这些试样相比,本发明的 107 - 117 试样,其呈色显像液的 pH 依赖性不仅小,而且其它项目的性能都表现出很惊人的优异效果。其效果不只是通过混合所偶然碰到,还发现有新的效果。试样 108 - 113, 115 - 117 是以本发明通式(4)所示具有离解性取代基的偶合剂制得。表现出最佳结果。

-	t	TO	
N.	r	14	2
- 74	ᆫ		ш

处理工艺	时间(分)	温度(℃)	罐容量(L)	补充量 (m L/m²)
一次显像	6	38	12	2200
一次水洗	2	38	4	7500
翻转	2	38	4	1100
呈色显像	6	38	12	2200
前漂白	2	38	4	1100
漂白	6	38	12	· 220
定影	4	38	8	1100
二次水洗	4	38	8	7500
最终漂洗	1	25	2	1100

各处理液的组成如下

第一显像液	罐液	补充液
次氨基一N,N一三次甲基磺酸五钠盐	1. 5 g	1.5g
二乙撑三胺五乙酸五钠盐	2.0g	2.0g
亚硫酸钠	30g	30g
氢醌单磺酸钾	20g	20g
碳酸钾	15g	20g
碳酸氢钾	12g	15g

1 一苯基一4 一甲基一4 一羟甲其一3 一吡唑啉酮	屑 1.5	g 2.0g
溴化钾		g 1.4g
硫氰化钾	1.2	g 1.2g
碘化钾	2.0	_
二乙烯乙二醇	13	
加入水	1000	•
pН	9.0	9.6
pH 值是用硫酸或氢氧化钾调节		
翻转液	罐液	补充液
次氮基一N, N, N-三次甲基磺酸五钠盐	3.0g	与罐液相同
氯化亚锡•二水盐	1. 0g	
对氨基苯酚	0.1g	
氢氧化钠	8g	
冰醋酸	15ml	
加入水	1000ml	
pH 值	6.00	6.00
pH 值用醋酸或氢氧化钠调整		
呈色显像液	罐液	补充液
次氮基一N, N, N-三次甲基磺酸五钠盐	2.0g	2.0g
亚硫酸钠	7.0g	7.0g
磷酸三钠•十二结晶水盐	36g	36g
溴化钾	1.0g	
碘化钾	90mg	•
氢氧化钠	3.0g	3.0g
柠嗪酸	1.5g	1.5g
N-乙基-N-(β-甲烷磺酰胺基乙基)	11g	11g
-3-甲基-4-氨基苯胺•3/2硫酸•-水盐		
3, 6-二硫代辛醇-1, 8	1.0g	1.0g
加入水	1000 毫升	1000 毫升
pH	11.00	12.00

pH 值是用硫酸或氢氧化钾调节

前漂白	罐液	补充液
乙二胺四乙酸・二钠盐・二水盐	8.0g	8.0g
亚硫酸钠	6.0g	8.0g
1 一硫代甘油	0.4g	0.4g
甲醛亚硫酸内加成物	30g	35g
加入水	1000 毫升	1000 毫升
pH	6.30	6.10
pH 值是用醋酸或氢氧化钠调节		
•		
漂白液	罐液	补充液
乙二胺四乙酸・二钠・二水盐	2.0g	4.0g
乙二胺四乙酸・Fe (Ⅲ)・铵・二水盐	120g	240g
溴化钾	100g	200g
硝酸铵	10g	20g
加入水	1000 毫升	1000 毫升
рН	5.70	5.50
pH 值是用硝酸或氢氧化钠调节		
	T.	
定影液	罐液	补充液
硫代硫酸铵	80g	80g
亚硫酸钠	5.0g	5.0g
亚硫酸氢钠	5.0g	5.0g
加入水	1000 毫升	1000 毫升
pH	6.60	6.0
pH值用醋酸或氨水调节		
稳定液	罐液	补充液
1,2一苯并异噻唑酮一3	0.02g	0.03g
聚氧乙烯-对-任酚醚(平均聚合度 10)	0.3g	0.3g_
聚马来酸(平均分子量 2000)	0.1g	0.15g

加入水 1000 毫升 1000 毫升 pH 7.0 7.0

实施例 2

试样 201 的制备

在经过底涂厚度为 127 μ 的三醋酸纤维素胶片上,按下组成制备多层彩色感光材料。记为试样 201,数字表示每平方米的添加量,添加化合物的效果不受限于所记载的用途。

第一	层:	晕光防止层

黑色胶体银	0.13g
明胶	2.00g
紫外线吸收剂 0 - 1	0.20g
紫外线吸收剂 0 - 3	0.040g
紫外线吸水剂 0 - 4	0.15g
高沸点有机溶剂 oil - 2	0.10g
染料 D - 4	1.0 mg
染料 D - 8	2.5mg
染料 E 一 1 的微晶固体分散物	0.10g
第二层:中间层	
明胶	0.40g
化合物 Cpd — C	0.5mg
化合物 Cpd - J	1.0mg
化合物 Cpd - K	2.5mg
化合物 Cpd - M	0.030g
紫外线吸收剂 U - 6	5.0mg
高沸点有机溶剂 Oil - 3	0.010g
高沸点有机溶剂 Oil - 4	0.020g
高沸点有机溶剂 Oil - 5	2.0mg
高沸点有机溶剂 Oil - 7	2.0mg
高沸点有机溶剂 Oil - 8	5.0mg
染料 D - 7	2.5mg
第三层:中间层	
黄色胶体银	(银量) 5mg

明胶	0.40g
化合物 Cpd — M	0.010g
高沸点有机溶剂 oil - 3	0.010g
第四层: 低感度感红性乳剂层	
乳剂A	银量 0.25g
乳剂B	银量 0.10g
乳剂 C	银量 0.20g
明胶	0.70g
偶合剂 C - 2	0.030g
偶合剂 C - 3	0.020g
偶合剂 C - 4	0.010g
偶合剂 C - 7	5.0mg
偶合剂 C - 9	0.050g
化合物 Cpd — C	5.0mg
化合物 Cpd — I	0.020g
化合物 Cpd - J	5.0mg
高沸点有机溶剂 oil - 1	0.07g
添加物 P - 1	0.10g
第五层:中感度感红性乳剂层	
乳剂C	银量 0.20g
乳剂D	银量 0.15g
明胶	0.60g
偶合剂 C - 2	0.050g
偶合剂 C - 3	0.020g
偶合剂 C - 4	0.010g
偶合剂 C - 9	0.10g
高沸点有机溶剂 oil - 1	0.10g
添加物 P - 1	0.10g
第六层: 高感度感红性乳剂	
乳剂 E	银量 0.15g
乳剂F	银量 0.15g
明胶	1.00g

偶合剂 C - 2	0.10g
偶合剂 C - 3	0.050g
偶合剂 C - 4	0.20g
偶合剂 C - 9	0.30g
高沸点有机溶剂 oil-1	0.10g
高沸点有机溶剂 oil-9	0.20g
化合物 Cpd - K	2.0 _{mg}
化合物 Cpd - F	0.050g
添加物 P - 1	0.10g
第七层:中间层	
明胶	0.50g
添加物 P - 2	0.30g
化合物 Cpd - 1	2.6mg
染料 D - 5	0.020g
染料 D - 6	0.010g
化合物 Cpd — M	0.040g
化合物 Cpd — O	3.0 _{mg}
化合物 Cpd - P	2.5mg
高沸点有机溶剂 oil-1	0.020g
高沸点有机溶剂 oil-6	0.050g
第八层:中间层	
表面及内部含防灰雾的微粒碘溴化	银量 0.010g
银乳剂 (平均粒径 0.06 微米, 变动系	
数 18 %, AgI 含有率 1 摩尔%)	
黄色胶体银	银量 7.0mg
明胶	0.60g
添加物 P - 1	0.05g
化合物 Cpd — A	0.10g
化合物 Cpd - M	0.050g
高沸点有机溶剂 oil-6	0.10g
第九层: 低感度感绿性乳剂层	
乳剂 G	银量 0.25g

, ,	
乳剂H	银量 0.30g
乳剂I	银量 0.25g
明胶	1.00g
偶合剂 I - 5	0.14g
化合物 Cpd - B	0.030g
化合物 Cpd — D	0.020g
化合物 Cpd — E	0.020g
化合物 Cpd — G	2.5mg
化合物 Cpd — F	0.040g
化合物 Cpd — K	2.0mg
化合物 Cpd — L	0.020g
高沸点有机溶剂 oil-1	0.02g
高沸点有机溶剂 oil-6	0.05g
第十层:中感度感绿性乳剂层	
乳剂 I	银量 0.20g
乳剂」	银量 0.20g
明胶	0. 70g
偶合剂 I - 5	0.13g
化合物 Cpd — B	0.030g
化合物 Cpd — D	0.020g
化合物 Cpd - F	0.050g
化合物 Cpd — G	2.0mg
高沸点有机溶剂 oil-6	0.060g
第十一层: 高感度感绿性乳剂层	
乳剂 K	银量 0.55g
明胶	0.80g
偶合剂 I - 5	0.18g
化合物 Cpd — B	0.080g
化合物 Cpd — D	0.020g
化合物 Cpd — F	0.040g
化合物 Cpd — K	5.0mg
高沸点有机溶剂 oil-6	0.09g

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
第十二层:中间层	
明胶	0.30g
化合物 Cpd — M	0.05g
高沸点有机溶剂 oil-3	0.025g
高沸点有机溶剂 oil-6	0.025g
第十三层: 黄色过滤层	
黄色胶体银 -	银量 5.0mg
明胶	1.00g
化合物 Cpd 一 C	0.010g
化合物 Cpd — M	0.030g
化合物 Cpd — L	0.010g
高沸点有机溶剂 oil-6	0.020g
染料 E 一 2 的微晶固体分散物	0.030g
染料 E - 3 的微晶固体分散物	0.020g
第十四层:中间层	
明胶	0.40g
第十五层: 低感度感兰性乳剂层	ř
乳剂L	银量 0.20g
乳剂M	银量 0.20g
明胶	0.80g
偶合剂 C - 5	0.20g
偶合剂 C - 6	0.10g
偶合剂 C - 8	0.10g
化合物 Cpd - I	0.010g
化合物 Cpd - M	0.010g
第十六层:中感度感兰性乳剂层	
乳剂N	银量 0.20g
乳剂〇	银量 0.20g
明胶	0.90g
偶合剂 C - 5	0.10g
偶合剂 C - 6	0.10g
偶合剂 C - 8	0.10g

化合物 Cpd - N	2.0mg
化合物 Cpd - K	$2.0_{ extbf{mg}}$
高沸点有机溶剂 oil-1	0.050g
第十七层: 高感度感兰性乳剂层	
乳剂 O	银量 0.20g
乳剂 P	银量 0.20g
明胶	1.20g
偶合剂 C - 5	0.10g
偶合剂 C - 6	0.10 g
偶合剂 C - 8	0.80g
高沸点有机溶剂 oil-1	0. 10g
化合物 Cpd - N	5.0mg
化合物 Cpd - Q	0.20g
第十八层:第一保护层	
明胶	0.70g
紫外线吸收剂 U - 1	0.20g
紫外线吸收剂 U - 2	0.050g
紫外线吸收剂 U - 5	0.30g
化合物 Cpd — O	5.0 _{mg}
化合物 Cpd - A	0.030g
化合物 Cpd - H	0.20g
染料 D - 1	0.10g
染料 D - 2	0.050g
染料 D - 3	0.07g
高沸点有机溶剂 oil-1	0. 10g
第十九层:第2保护层	
胶体银	银量 0.10mg
徽粒碘溴化银乳剂	银量 0.10g
平均粒径 0.06 µ m, AgI 含量 1 摩尔%	
明胶	0.50g
第二十层: 第3保护层	
明胶	0.80g

聚甲基丙烯酸甲酯 (平均粒径 2.0 μ m)	0.10g
硅油 SO - 1	0.10g
表面活性剂 W-1	0.05g
表面活性剂 W - 2	3.0mg
表面活性剂 W - 3	3.0mg
表面活性剂 W - 7	0.015g

所有乳剂中,除上述组成物外,皆加有添加剂 F-1-F-10。每层中,除上述组成物外,皆加有明胶硬化剂 H-1 以及涂布用及乳化用表面活性剂 W-3 、 W-4 、 W-5 、 QW-6 。

还可添加防腐防霉剂苯酚, 1, 2-二苯并异吡唑酮-3, 2-苯氧基乙醇, 苯乙醇, 或苯甲酸丁酯。

用于试样 201 的感光性乳剂出示于表 2 一表 4。

表 2, 试样 101 所用碘溴化银乳剂如下。

费2.

	文 2 .			
乳剤	 特征	球相当平均	变动 係数 (%)	Agl 含率 :(%)
 		粒径(μm)		
A	単分散 14 面体粒子	0, 13	10	4. 0
В	単分散立方体内部潜像型粒子	0. 25	10	4. 8
С	単分散平板状粒子 平均长宽比 2.0	0, 30	15	3, 8
D	単分散平板状粒子 平均长宽比 3.0	0. 35	18	4. 8
E	単分散平板状粒子 平均长宽比 3.0	0. 40	15	2. 0
F	単分散平板状粒子 平均长宽比 4.5	0. 50	12	1. 8
· G	単分散立方体粒子	0. 15	9	3. 5
Н	単分散立方体内部潜像型粒子	0. 24	12	3. 5
I	单分散平板状粒子 平均长宽比 4.0	0.30	17	3. 5
J	単分散平板状粒子 平均长宽比 5.0	0. 45	16	3. 0
ĸ	単分散平板状粒子 平均长宽比 5.5	0. 60	13	· 3. 3
ا	単分散 14 面体粒子	0. 33	10	4. 5
М	単分散立方体粒子	0. 33	9	4. 5
2	単分散平板状粒子 平均长宽比 3.0	0. 43	10	2. 5
0	単分散平板状粒子 平均长宽比 6.0	0. 75	9	2. 0
Р	単分散平板状粒子 平均长宽比 6.0	0. 90	8	1. 8

表 3 , 乳剂 A - P 的分光增感

表3.

	- 教3.	
乳剤名	所添加的增感色素	每摩尔卤化银 的添加量 (g)
Α	S-1	0.010
	S -2	0. 25
	S-3	0.010
	5-13	0.025
В	S-2	0. 25
	S-8	0. 015
	S-13	0. 025
С	S-2	0. 20
	S-8	0. 030
	S-13	0. 025
D	S-1	0, 030
	· s-2	0. 15
	5-3	- 0. 020
	S-13	0. 10
Ε	S – 1	0. 020
	S-2	0. 15
	S-8	0. 020
	S-13	0. 10
F	S-1	0. 020
	S-2	0, 15
	S-8	0. 10
	S-13	0. 025
G	S-4	0. 30
	<u>S-5</u>	0. 10
	S-12	0. 10
Н	<u>S-4</u>	0. 20
	S-12	0. 10
	<u>S-4</u>	0. 25
	S-5	0. 10
	S-12	0, 15

表 4, 乳剂 A - P 的分光增感(续表 3)

表4.

	X · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
乳剤名	所添加的增感色素	每摩尔卤化银 的添加量 (g)
J	S-4	0. 40
	S-9	0. 10
	S-12	0, 15
К	S-4	0. 25
	S – 5	0. 050
	S – 9	0. 050
	S-12	0, 15
L	S-6	0. 25
	S - 7	0. 15
	S-10	0. 050
М	S-6	0. 10
	S-10	0, 15
	S-11	0. 25
N	S-10	0. 25
	S-11	0. 25
0	S-6	0. 10
	S-10	0. 20
	S-11	0. 25
Р	S-6	0. 050
	S-7	0. 050
	S-10	0. 20
	S-11	0. 25

配制试样 201 各层所用化合物示于下面:

[化25]

C-2 (t)C₅H₁₁ OH NHCOC₃F₇

(t)C₅H₁₁ OH NHCOC₃F₇

C-3 (t)C₅H₁₁ OH NHCOC₃F₇

C-4
$$C_{12}H_{25}$$
 OH NHCOC₃F₇

C-4 $C_{12}H_{25}$ OH NHCOC₃F₇

【化26】

C-5

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 $C=0$
 $COOC_{12}H_{25}(n)$
 C_2H_5O
 CH_2
 CH_3
 CH_3

【化27】

C-7

OH

NHCOC₃F₇

O-CHCONH

SCH₂CH₂COOH

C-8 $OC_{18}H_{37}(n)$ N-COCHCONH O=C C=O HC-N CH_3O CH_3

【化28】

011-2 邻苯二甲酸二丁酯

$$0i1-3 \qquad O=P \xrightarrow{\begin{array}{c} CH_3 & CH_3 \\ OCH_2CH_2CHCH_2CCH_3 \\ CH_3 \end{array} }$$

011-4 磷酸三环己酯

011-5 邻苯二甲酸二环乙酯

011-6 CON-(CH₂CHC₄H₉)₂ C₂H₅ CON-(CH₂CHC₄H₉)₂ C₂H₅

0 i I - 7
$$HO \longrightarrow C_5H_{11}(t)$$
 $C_5H_{11}(t)$

0 i I - B
$$C_{11}H_{23}CON < C_2H_5$$
 C_2H_5

$$C_4H_9$$
 C_4H_9 OC_4H_9 OC_4H_9

Cpd-A OH
$$C_8H_{17}(t)$$
 Cpd-B $C_3H_{7}(t)$ Cpd-B $C_3H_{7}(t)$ Cpd-B $C_3H_{7}(t)$ Cpd-C $C_3H_{7}(t)$ Cpd-C $C_3H_{7}(t)$ Cpd-C $C_15H_{31}(t)$ Cpd-C $C_15H_{31}(t)$ Cpd-C $C_15H_{31}(t)$ R1; sem6; CMNT"UNIDRIVER3.210-971034"; exit;

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
\square COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ other:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.